

Nº29, out/99, p.1-7

TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS NA AGRICULTURA

Washington Luiz de Barros Melo¹
Paulo Estevão Cruvinel¹

Introdução

Nos recentes anos as técnicas fototérmicas emergiram como ferramentas valiosas para caracterização óptica e térmica de uma grande quantidade de amostras tendo grandes vantagens sobre as técnicas tradicionais em sensibilidade e precisão. Estas são técnicas espectroscópicas, não destrutivas e, muitas vezes, de caráter complementares aos métodos convencionais. Nesta família de técnicas um feixe de energia, tipicamente luz, com intensidade modulada em uma certa frequência é focado sobre a superfície de uma amostra. A interação da radiação modulada com a amostra absorvedora, na ausência de processo fotoquímico ou fluorescência, leva a processos de excitação não radiativa e ao aumento da temperatura dentro da amostra. A geração periódica de calor devido à absorção da energia radiante pela matéria se difunde, produzindo uma distribuição de temperatura que é chamada de onda térmica (Melo, 1992).

As técnicas fototérmicas são divididas em três grupos principais. Se resultante do aumento de temperatura, e uma pressão é detectada devido a este aumento, então, é chamada de fotoacústica (PA). Se o aumento de temperatura é diretamente detectado, então chama-se de fotopiroelétrico (PPE). Se há variação do índice de refração com a temperatura, então forma a base das técnicas termo-ópticas (TO). As técnicas PA, PPE e TO podem ser aplicadas em diversas áreas da ciência e vem sendo aplicada por diversos estudiosos, físicos, engenheiros, químicos, biólogos, médicos, ambientalista e agrônomos (Vargas et al., 1988). Pode ser aplicado em uma grande quantidade de substâncias, sejam transparentes, opacas, gases, líquidas, sólidas, pós, e géis. As aplicações fototérmicas incluem medidas de propriedades ópticas e térmicas da amostra e também outros aspectos que modificam a distribuição de temperatura, tais como fronteiras e defeitos na amostra.

A espectroscopia fototérmica é caracterizada como um método indireto para análise de absorção óptica por não medir diretamente a luz transmitida que excitou a amostra, como fazem os espectrofotômetros UV-visível e de infravermelho, mas mede o efeito da absorção óptica sobre a amostra.

¹ Embrapa Instrumentação Agropecuária, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP

PA/29, CNPDIA, out/99, p.2

O sinalfototérmico depende das propriedades de transferência de calor da amostra, então, além das propriedades ópticas pode também ser obtida suas propriedades térmicas, tais como condutividade, difusividade, efusividade e coeficiente de expansão térmica, calor específico, fluxo de calor, e velocidade do som. Essas grandezas são como impressões digitais da matéria, sendo que através de suas medições as técnicas fototérmicas podem ser usadas para outros fins além de espectroscopia.

Nesse trabalho serão apresentadas algumas aplicações das técnicas fototérmicas, tais como fotoacústica e fotopiroelétrica voltadas para a agricultura. Antes das apresentações das aplicações, será apresentada uma breve visão sobre estas duas técnicas.

Técnica Fotoacústica (PA)

O efeito fotoacústico foi descoberto por Alexander Graham Bell em 1881. Com a luz do Sol modulada focalizada em um recipiente contendo amostras de gases em estudo. Bell detectou a intensidade do som variando de amostra para amostra na mesma frequência. As moléculas excitadas do gás colidem com as moléculas vizinhas retornando ao seu estado fundamental após perder alguma energia. A fonte de calor periódica, assim gerada, causa a expansão do gás que pode ser detectado como uma onda de pressão. Pode-se dizer que fotoacústica é um processo de transformar luz em som.

A partir da década de 70 com os trabalhos de Rosencwaig (1980), a técnica fotoacústica tomou grande impulso como técnica espectroscópica aplicada à sólido. Depois outros pesquisadores continuaram desenvolvendo modelos matemáticos para melhor entender e aplicar esta técnica a diversos outros meios, ampliando desta forma o espectro de ação da técnica fotoacústica (Bialkowski, 1996). A instrumentação se tornou mais precisa e eficiente na obtenção dos dados e no tratamento destes.

Um espectrômetro fotoacústico é composto basicamente de uma fonte de radiação, uma célula ou câmara de amostra e um detector. Um moderno espectrômetro usa como fonte de luz um lâmpada de alta potência luminosa ou um laser, um modulador mecânico ou eletro-ótico (chopper), um microfone sensível e um amplificador lock-in. Há dois tipos de câmara fotoacústica: a ressonante, quando a frequência de modulação corresponde àquela de sua ressonância, a câmara atua como um amplificador de alto fator Q, e a não ressonante, a qual é pequena e de baixo fator Q.

Técnica fotopiroelétrica (PPE)

Esta técnica surgiu no meado dos anos 80 como técnica espectroscópica após os trabalhos de Mandelis e Coufal (Mandelis & Zver, 1985) (Coufal, 1984). Ela consiste de um detector piroelétrico em contacto íntimo com a amostra. A amostra é colocada sobre a superfície frontal do detector. A luz modulada é absorvida pela amostra e um processo de geração de calor ocorre similar àquele descrito anteriormente. Uma onda térmica se propaga para o interior da amostra até alcançar o detector. Este por sua vez, é sensível a variação de temperatura entre as suas superfícies dando um sinal elétrico proporcional as propriedades ópticas e térmicas da amostra.

PA/29, CNPDIA, out/99, p.3

As mesmas informações ópticas e térmicas obtidas por fotoacústica são também encontradas através da fotopiroelétrica. A vantagem dessa técnica é a alta relação sinal/ruído comparada com aquela da fotoacústica, é uma medida direta do calor gerado na amostra, pois não necessita de meio gasoso para a transmissão de calor, a própria amostra é o meio transmissor. A resposta ao espectro de radiação vai desde o infravermelho longínquo ao ultravioleta. A instrumentação é também similar aquela usada em fotoacústica diferenciado pela câmara sensora (Melo, 1992).

O material piroelétrico é um filme fino polimérico, polivinilideno de flúor (PVDF), na estrutural denominada de forma β , metalizado em ambas as faces, formando, assim, um capacitor cujo dielétrico é o filme de polímero. Este filme apresenta características essenciais para um sensor piroelétrico, tem baixa constante dielétrica, 12, baixas capacidade térmica e densidade; a figura de mérito é cerca de 9,7 (Melo, 1992); está disponível em várias espessuras micrométricas e tem baixo custo, cerca de US\$ 0.30 por cm², sendo possível fazer detectores com grandes áreas. Área grande é necessário para aumentar o contacto térmico entre a amostra e o detector.

A câmara fotopiroelétrica é um dispositivos aberto, isto é, a amostra fica exposta ao meio ambiente, não havendo a necessidade de ser lacrada. Diversos dispositivos sensores piroelétricos têm sido desenvolvidos para serem usados como transdutor fotopiroelétrico dependendo dos requisitos dos experimentos (Melo, 1992).

Aplicações da técnicas fotoacústica e fotopiroelétrica na agricultura

Em estudos agrícolas e de meio ambiente, as técnicas fototérmicas têm sido usadas para monitorar baixas concentrações de diversos poluentes urbanos e industriais, pesticidas e muitos outros gases, processos metabólicos, produção de gases no solo, atividade microbiológica, entre outros (Harren et al., 1986). A instrumentação fotoacústica para detectar moléculas de gases de interesse biológico, tais como etileno, etano, metano, vapor de água, acetaldeído, e outras substâncias em concentração no nível de ppb (parte por bilhão) ou ainda ppt (parte por trilhão) está disponível em vários laboratórios fotoacústicos de vários centros de pesquisas no mundo. (Bicanic et al., 1993).

Além da detecção de traço de gases, a fotoacústica tem contribuído para os estudos de reações fotossintéticas em folhas intactas, evolução de oxigênio e perda fotoquímica (Vargas et al., 1988). Além da fotossíntese, a fixação de nitrogênio molecular se encontra entre os mais importantes processos vitais na Terra. Alguns pesquisadores tem mostrado que é possível usar fotoacústica para estudar o processo de fixação de nitrogênio por determinados tipos de bactérias (Bicanic et al., 1993).

Outras aplicações de interesse econômico e agrícola é o monitoramento da qualidade de produtos. Óleo minerais e vegetais podem ser analisados para detectar substâncias contaminantes que possam lesar o consumidor. Estudos de leite em pó desnatado e da proteína do leite, efeitos do tratamento térmico e exposição à luz na estabilidade das proteínas do leite, determinação de farinha de trigo em leite em pó, misturas em café em pó, e outras misturas são possíveis de serem realizadas.

PA/29, CNPDIA, out/99, p.4

Laboratório de Ciências Fototérmicas da Embrapa Instrumentação Agropecuária

Atualmente a Embrapa Instrumentação Agropecuária conta com um Espectrômetro Fototérmico para estudos e monitoramentos de problemas agrícolas. Basicamente, esse espectrômetro é constituído de duas fontes de luz (halogênica de 100W e xenônio de 150W), monocromador uv-visível, um modulador mecânico (0-550Hz), sistemas de lentes para colimação, câmaras fotoacústicas e fotopiroelétricas, amplificador lock-in interfaceado a um computador e programa de aquisição de dados no ambiente Windows. A figura 1 mostra o esboço do espectrômetro.

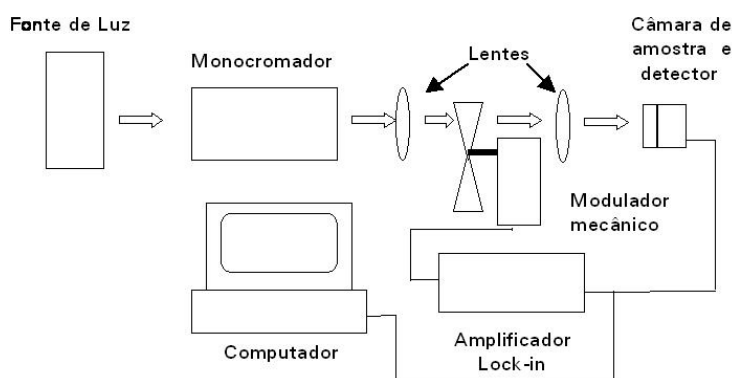


Figura 1 Mostra o diagrama de bloco do espectrômetro fototérmico da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

O espectrômetro tem capacidade de obter, automaticamente, espectros de absorção variando o comprimento de onda da luz. É possível obter o perfil de profundidade para determinar a difusividade e condutividade térmicas da amostra em estudo, para isso, é usando luz branca e variando a frequência de modulação da luz. Ainda, possibilita obter cinética de reação mantendo fixa a frequência de modulação e a intensidade da energia radiante.

São descritos a seguir alguns exemplos de aplicações das técnicas fotoacústica e fotopiroelétrica, fazendo uso do espectrômetro fototérmico da Embrapa Instrumentação Agropecuária. A figura 2 mostra o espectro fotoacústico obtido de três folha. Três pequenos discos com 7mm de diâmetro foram usados como amostras, sendo dois deles obtidos das folhas nova e velha da espécie *philodendron bipinnatifidum* e o terceiro disco da espécie *setcraesea purpurea*, vulgarmente chamada de "paixão de Cristo" de cor roxa. Os discos foram colocados dentro da câmara fotoacústica hermética. Os espectros foram obtidos de 700 a 400 nm com resolução espectral de 10nm, sendo a lâmpada de Xenônio a fonte de radiação. Observam-se as bandas de absorção da clorofila *a* e *b* (Dose, 1982) na região de 700 a 600 nm e misturas de bandas carotenóides próximas a 500 e 450nm. O espectro fotoacústico da espécie de *setcraesea purpurea* além de apresentar abaixo índice de clorofila, apresenta uma banda de absorção na região de 550nm devido ao pigmento de antocianina que lhe dá a cor roxa. Para esta amostra o sinal

PA/29, CNPDIA, out/99, p.5

fotoacústico foi amplificado por um fator de 4 comparado com aquele das outras folhas. Esta folha apresentava-se bem hidratada. Acredita-se que houve uma competição pelo calor gerado na conversão de energia luminosa em térmica entre a fase líquida da folha e o gás interno à câmara fotoacústica.

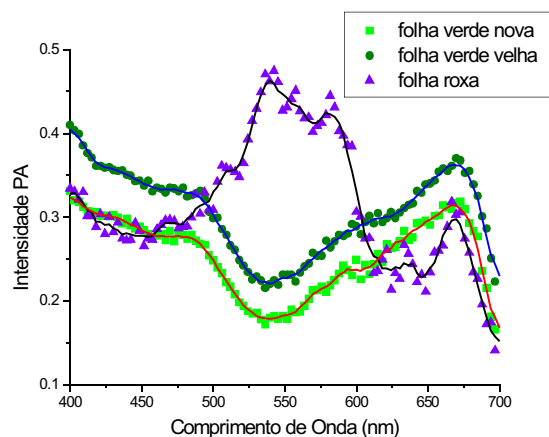


Figura 2 Mostra os espectros fotoacústicos de folhas *philodendron bipinnatifidum* (folha verde nova e folha verde velha) e de *setcraesea purpurea* (folha roxa). Os pontos são os dados experimentais e as linhas contínuas são os melhores ajustes

Na figura 3, tem-se a variação de sinal fotopiroelétrico de uma lâmina metálica de latão, 544 m de espessura, versus frequência de modulação da luz. A lâmina foi colocada em contacto direto com a superfície do detector fotopiroelétrico (filme de PVDF) e iluminada com luz branca. Com esta modalidade é possível determinar grandezas térmicas tais como o calor específico, a difusividade e a condutividade térmicas da amostra, entre outras. A linha contínua é o melhor ajuste obtido do modelamento matemático (Melo, 1999) aos pontos experimentais. A partir desse ajuste o valor da difusividade térmica foi obtido, sendo de $3,35 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, enquanto que na literatura tem-se que o latão tem uma difusividade térmica de $3,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Assim, isto demonstra a capacidade e facilidade para obtenção dessa grandeza térmica.

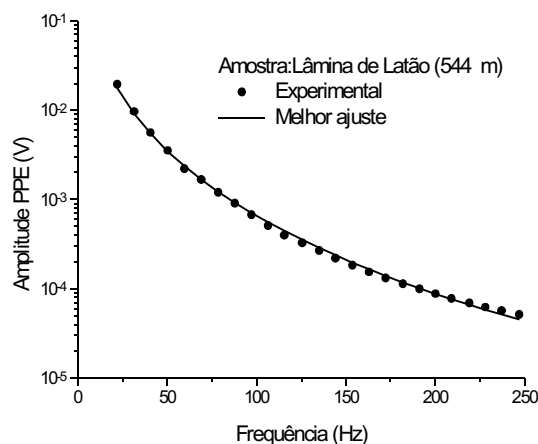


Figura 3 Sinal fotopiroelétrico (PPE) versus frequência de modulação de uma lâmina de latão.

PA/29, CNPDIA, out/99, p.6

Para demonstrar a aplicação da técnica fototérmica quanto à detecção de cinética, é mostrado na figura 4 a cinética de café em pó misturado com diversos percentuais de palha de café. Essas amostras foram iluminadas com luz branca na frequência de 10Hz de modulação. Pode-se observar que a medida em que foi aumentando o percentual de palha no café o sinal fotopiroelétrico caiu sensivelmente. Assim, com esta técnica está sendo elaborada uma metodologia para caracterização da qualidade de alimentos quanto ao grau de misturas com outros produtos de mais baixo teor alimentar e/ou econômico. Esta pode ser aplicada tanto em alimentos sólidos, tal como leite em pó misturado com farinha, quanto em líquidos tais como leite, óleo em água, e outros.

Uma aplicação futura das técnicas fototérmicas será para detectar ou monitorar o teor de açúcar em frutas, em cana de açúcar, e outros, possibilitando ao produtor, por exemplo, de cana de açúcar, estimar a produção de açúcar antes mesmo de moê-la. Na cana cortada, em uma das extremidades deve ser inserido o sensor fototérmico, e dentro de alguns segundos se terá a leitura do teor de açúcar daquela cana.

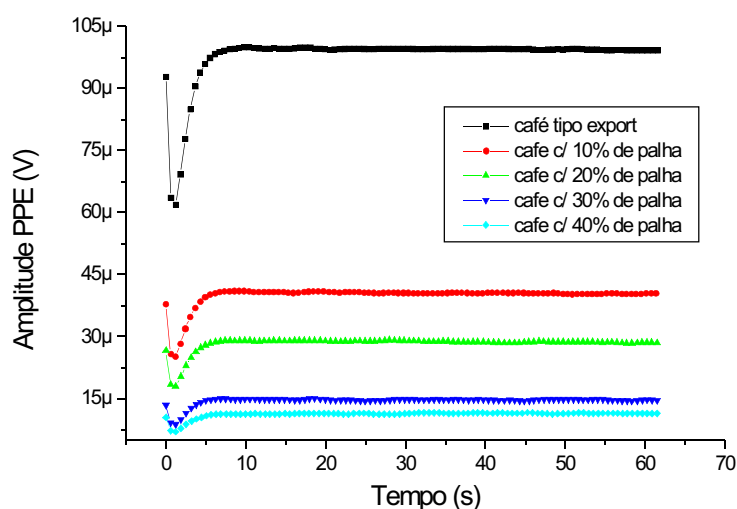


Figura 4 mostra sinal fotopiroelétrico versus tempo de café e misturas deste com palha de café.

A capacidade de aplicação dessas técnicas fototérmica na agricultura é ampla e promete emergir como técnicas de alto potencial para análise e monitoramento possibilitando grandes novidades para o futuro próximo.

Referências Bibliográficas

- BIALKOWSKI, S.E. **Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis**.: New York: J. Wiley, 1996. (Chemical Analysis, 134).
- BICANIC, D.; CHIRTOC, M.; LUBBERS, M.; JALINK, H. A photoacoustic detector of the total carbon content in soil water solutions. **Measurement Science and Technology**, v.4, p.1016-1020, 1993.

PA/29, CNPDIA, out/99, p.7

BIJNEN, F.G.C.; HENSS, J.; HARREN, F.J.M. Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection. **Review of Scientific Instrument**. v.67, n.8, p.2914-2923, 1996.

COUFAL, H. Photothermal spectroscopy of weakly absorbing samples using a thermal wave phase shifter. **Applied Physics Letters**, v.55, n.5, p.516-518, 1984.

DOSE, K. **Bioquímica**. São Paulo: EPU/Springer, 1982. p.172.

FORK, D.C.; HERBERT, S.K. The application of photoacoustic techniques to studies of photosynthesis. **Photochemistry and Photobiology**, v.57, n.1, p.207-220, 1993.

HARREN, F.; SIKKENS, C.; BICANIC, D. Photoacoustics in agriculture. **Proceedings of SPIE**, vol. 701, p.525-531, 1986.

MANDELIS, A.; ZVER, M.M. Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. **Journal Applied Physics**, v.57, n.9, p.4421-4430, 1985.

MELO, W.L.B. **Contribuições às técnicas de espectroscopia fototérmicas e aplicações a materiais poliméricos**. São Carlos: USP-IFQSC, 1992. Tese Doutorado.

MELO, W.L.B. Determinação da difusividade térmica baseada no princípio de linha de transmissão. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 22., maio 1999, São Lourenço, MG. **Resumo...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 1999. p.313.

ROSENCWAIG, A. **Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy**. New York: J. Wiley 1980. (Chemical Analysis, 57).

VARGAS, H.; MIRANDA, L.C. Photoacoustic and related photothermal techniques. **Physics Report**, v.161, p.43-101, 1988.